

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-035901

(43)Date of publication of application : 08.02.1996

(51)Int.Cl.

G01L 13/00  
G01L 19/00  
G01L 27/00

(21)Application number : 06-173888

(22)Date of filing : 26.07.1994

(71)Applicant : YOKOGAWA ELECTRIC CORP

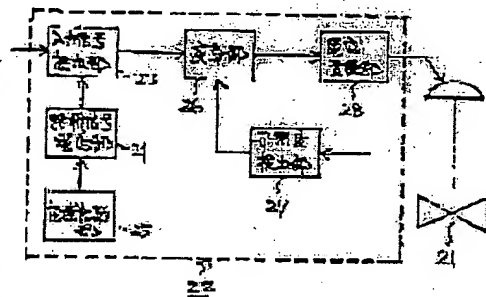
(72)Inventor : KIMURA ATSUSHI

## (54) DIAGNOSTIC APPARATUS OF DIFFERENTIAL-PRESSURE DETECTOR

### (57)Abstract

**PURPOSE:** To obtain a diagnostic apparatus by which a fault part is discriminated without removing a differential-pressure detector by providing a function or the like which discriminates the kind of a fault on the basis of the response characteristic of the differential-pressure detector when a diagnostic signal is superposed.

**CONSTITUTION:** When a diagnostic operation is started by a diagnosis starting part 25, a diagnostic signal is applied to an input-signal detection part 23 from a diagnostic-signal-generation part 24. The detection part 23 outputs the diagnostic signal to an arithmetic part 26 so as to be superposed selectively on a signal from a controller, and the arithmetic part 26 outputs a superposed opening-and-shutting-operation signal to an electropneumatic transducer 28. Thereby, the valve opening of a valve 21 is changed in synchronization with the diagnostic signal, and its change is detected by a valve-opening detection part 27 so as to be fed back to the arithmetic part 26. On the other hand, in a differential-pressure measuring system, a differential-pressure detector detects a change in the pressure of a fluid to be measured, due to the opening and shutting operation of the valve 21, a measured result is output to the controller, a fault discrimination part compares an operated result with a preset judgment constant and whether a pressure-guiding duct is clogged or not is discriminated.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3147275

[Date of registration] 12.01.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

**\*NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1 This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2 \*\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3 In the drawings, any words are not translated.

**CLAIMS**

[Claim(s)]

[Claim 1] The differential pressure detector connected to the duct where a measured fluid flows through the connecting pipe way, The bulb by which the amount of closing motion is controlled according to the switching operation signal which is connected to the duct where a measured fluid flows, and is outputted from a bulb control unit, The bulb control unit which has the diagnostic signal generator which superimposes selectively the closing motion control signal with which an average value becomes zero as a diagnostic signal on the switching operation signal of a bulb, the response characteristic of the differential pressure detector at the time of diagnostic signal superposition -- being based -- a connecting pipe way -- that is, -- \*\* -- the differential pressure detector diagnostic equipment characterized by consisting of the failure identification sections which identify failure of the body of a differential pressure detector.

[Translation done.]

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a diagnosis of the connecting pipe way in a differential pressure detector in detail about differential pressure detector diagnostic equipment.

[0002]

[Description of the Prior Art] Drawing 5 is the activity conceptual diagram of a differential pressure detector. In drawing, 1 is a duct where a measured fluid flows. While an orifice 2 is formed in a part of duct 1, as an orifice 2 is pinched, the connecting pipe ways 3 and 4 are formed. The connecting pipe ways 3 and 4 are connected to the differential pressure detector 7 through the closing motion valves 5 and 6, respectively. Moreover, the connecting pipe ways 3 and 4 are connected to the differential pressure detector 7 side through the closing motion valve 8.

[0003] In such a configuration, the zero-point check of a differential pressure detector 7 is performed, where it closed the closing motion valves 5 and 6 and the closing motion valve 8 is opened. And the usual measurement is performed where the aperture closing motion valve 8 is closed for the closing motion valves 5 and 6. By the way, as failure type voice of such system of measurement, the abnormalities of the connecting pipe ways 3 and 4, i.e., \*\*\*\*\* 7 body, can be considered.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] however -- according to such a conventional configuration -- the connecting pipe ways 3 and 4 -- that is, -- \*\* -- it was difficult to identify the abnormalities of differential pressure detector 7 body only by change of the measurement result of a differential pressure detector 7, and in specification of failure, the connecting pipe ways 3 and 4 had to be removed for the differential pressure detector 7, operating state had to be checked with differential pressure detector 7 simple substance, and there was a problem that considerable activity manday started.

[0005] without this invention solves such a conventional trouble and the object removes a differential pressure detector -- a connecting pipe way -- that is, -- \*\* -- it is in realizing differential pressure detector diagnostic equipment which enabled it to identify failure of the body of a differential pressure detector.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The differential pressure detector by which the differential pressure detector diagnostic equipment of this invention was connected to the duct where a measured fluid flows through the connecting pipe way, The bulb by which the amount of closing motion is controlled according to the switching operation signal which is connected to the duct where a measured fluid flows, and is outputted from a bulb control unit, The bulb control unit which has the diagnostic signal generator which superimposes selectively the closing motion control signal with which an average value becomes zero as a diagnostic signal on the switching operation signal of a bulb, the response characteristic of the differential pressure detector at the time of diagnostic signal superposition -- being based -- a connecting pipe way -- that is, -- \*\* -- it is characterized by consisting of the failure identification sections which identify failure of the body of a differential pressure detector.

[0007]

[Function] It can ask for change of the response characteristic of the differential pressure detector at the time of the diagnostic signal superposition by the existence with which a connecting pipe way is got blocked beforehand by experiment. therefore, the response characteristic of the differential pressure detector at the time of diagnostic signal superposition -- being based -- a connecting pipe way -- that is, -- \*\* -- failure of the body of a differential pressure detector is exactly discriminable.

[0008]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained using a drawing. Drawing 1 is the block diagram showing one example of this invention, and has attached the same sign to the part which is common in drawing 5. In drawing, 10 is differential pressure system of measurement, and the configuration is the same as that of drawing 5. 20 is a bulb system and consists of a bulb 21 connected to the duct 1 where a measured fluid flows, and bulb control units 22, such as a positioner which adds a switching operation signal to this bulb 21. 30 is a controller and outputs a setpoint signal to the bulb system 20 whenever [ valve-opening / of a bulb 21 ] based on the output signal of the differential pressure system of measurement 10. moreover, the change data of response characteristics, such as the response time of the differential pressure detector at the time of the diagnostic signal superposition by the existence with which the connecting pipe way beforehand called for by experiment is not blocked. are also stored in a

controller 30 -- having -- \*\*\*\* -- the response waveform of the differential pressure detector at the time of diagnostic signal superposition -- being based -- a connecting pipe way -- that is, -- \*\* -- it functions also as the failure identification section which identifies failure of the body of a differential pressure detector.

[0009] Drawing 2 is the block diagram showing the example of the bulb control unit 22. In drawing, 23 is an input signal detecting element, and while a setpoint signal is added whenever [ valve-opening ] from a controller 30, the closing motion control signal with which the average becomes zero from the diagnostic signal generator 24 as a diagnostic signal selectively is added. 25 is the diagnostic starting section and starts the diagnostic signal generator 24 selectively. 26 is operation part and outputs the control signal for controlling whenever [ closing motion / of a bulb 21 ] to a desired value at the electropneumatic converter 28 based on the output signal of a detecting element 27 whenever [ output-signal / of the input signal detecting element 23 /, and valve-opening ]. A detecting element 27 returns the signal according to whenever [ closing motion / of a bulb 21 ] to operation part 26 whenever [ valve-opening ]. The electropneumatic converter 28 generates and outputs the pneumatic signal for carrying out switching operation of the bulb 21 according to the control signal added from operation part 26.

[0010] The flow chart with which drawing 3 explains the flow of actuation of this invention, and drawing 4 are the wave form charts explaining actuation of this invention of each part. By directing starting of diagnostic actuation in the diagnostic starting section 25, a diagnostic signal like drawing 4 (A) is added to the input signal detecting element 23 from the diagnostic signal generator 24 (step \*\*). Here, as a diagnostic signal, whenever [ closing motion / of the bulb 21 by which an average value becomes zero ] outputs the closing motion control signal whose time amount for two periods is about 30 seconds at about \*\*10%. The input signal detecting element 23 is selectively superimposed on the signal to which this diagnostic signal is added from a controller 30, and is outputted to operation part 26, and operation part 26 outputs the switching operation signal with which it was superimposed on the diagnostic signal to the electropneumatic converter 28. Thereby, whenever [ valve-opening / of a bulb 21 ] changes like drawing 4 (B) synchronizing with a diagnostic signal, and change of whenever [ this valve-opening ] is detected by the detecting element 27 whenever [ valve-opening ], and returns to operation part 26

(step \*\*).

[0011] On the other hand, in the differential pressure system of measurement 10, a differential pressure detector 7 detects the pressure variation of the measured fluid in accordance with the switching action of a bulb 21 (step \*\*), and outputs a measurement result to a controller 30. Drawing 4 (C) shows the differential pressure measurement output wave in a normal condition without the connecting pipe ways 3 and 4, i.e., \*\*, and drawing 4 (D) shows the differential pressure measurement output wave in the unusual condition that \*\*\*\* has occurred on the connecting pipe ways 3 and 4. Here, the response time in the normal condition that is does not have the connecting pipe ways 3 and 4, i.e., \*\*, and t1 are the response times in the unusual condition that \*\*\*\* has occurred on the connecting pipe ways 3 and 4. Then, the failure identification section compares with the judgment constant a which calculated, for example (t1-ts) and has set up the result of an operation beforehand. (t1-ts) Judging it as a normal condition without the connecting pipe ways 3 and 4, i.e., \*\*, at the time of <a, (step \*\*) it is judged as the unusual condition that \*\*\*\* has occurred on the connecting pipe ways 3 and 4, at the time of >(t1-ts) a, and it outputs an alarm if needed (step \*\*).

[0012] Thus, the existence in which the connecting pipe ways 3 and 4 are got blocked with easy actuation of directing diagnostic starting can be identified, without removing a differential pressure detector 7 like before by constituting. In addition, although the existence in which the connecting pipe ways 3 and 4 are got blocked with the above-mentioned example as a diagnostic item paying attention to the response time is identified, sensibility may be made into a diagnostic item, for example paying attention to the difference in the output voltage VS and V1 of drawing 4, and the response waveform pattern itself may be a diagnostic item.

[0013] Moreover, you may also include the function of the failure identification section in the operation part 26 of the bulb control unit 22, and the function of the controller containing the failure identification section may be prepared in the differential pressure system of measurement 10 or the bulb system 20. [0014]

[Effect of the Invention] as explained above, without it removes a differential pressure detector according to this invention -- a connecting pipe way -- that is, -- \*\* -- the differential pressure detector diagnostic equipment which enabled it to identify failure of the body of a differential pressure detector is realizable.



## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-147275

⑤ Int.Cl.<sup>5</sup>

H 01 M 10/40

識別記号

A

庁内整理番号

8939-5H

④ 公開 平成3年(1991)6月24日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑬ 発明の名称 二次電池

⑰ 特 願 平1-285564

⑱ 出 願 平1(1989)10月31日

⑲ 発 明 者 古 川 修 弘 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 西 尾 晃 治 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 藤 本 正 久 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内  
 ⑲ 出 願 人 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地  
 ⑲ 代 理 人 弁理士 中島 司朗

明 細 書

## 1. 発明の名称

二次電池

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 正極と、負極と、電解液とを備え、導電性ポリマーを上記正極のみ、或いは正、負両極に用いた二次電池において、

前記電解液の溶媒が、下記の一般式で表される直鎖ジエーテル系化合物とγ-ブチロラクトンとの混合溶媒から成ることを特徴とする二次電池。



(但し、 $l$ ,  $m$ ,  $n$  は1以上の整数)

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、正極と、負極と、電解液とを備え、導電性ポリマーを上記正極のみ、或いは正、負両極に用いた二次電池に関するものである。

## 従来の技術

近年、例えば特開昭56-136469号公報にみられるように、導電性ポリマーを電極に用い

た二次電池が提案されている。

この種の二次電池の電極に使用される導電性ポリマーは、通常は導電性がわずかであるが、各種のドーパントをドーピング、アンドーピングすることが可能であり、ドーピングにより導電性が飛躍的に上昇する。そして、 $\text{ClO}_4^-$  や  $\text{BF}_4^-$  などのアニオンをドーピングした導電性ポリマーは正極材料として、また  $\text{Li}^+$  や  $\text{Na}^+$  などのカチオンをドーピングした導電性ポリマーは負極材料として各々使用され、ドーピング及びアンドーピングを電気化学的に可逆的に行なうことによって充放電可能な電池が構成される。

このような導電性ポリマーは一般的に酸化剤による化学的重合あるいは電解重合などによって作られ、例えばポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリパラフェニレン等が従来から知られている。そして、このポリマーが粉状で得られる場合は電極形状に応じた形状に加圧成形して、またフィルム状の場合はそのまま電極寸法に打ち抜いたり、或いは粉砕して粉

状とする等して使用されている。これらの導電性ポリマーを使用した電池は、軽量で高エネルギー密度であるばかりか無公害であるといった特長のある電池として期待されている。とりわけ、上記ポリピロールやポリアニリンは特性が良好で、これらを用いた二次電池は実用化電池として有望視されている。

ところで、この種の二次電池の電解液としては通常、リチウム電池等の既存の非水電池に使用されているのと同様なプロピレンカーボネートなどの非プロトン系の有機溶媒に、過塩素酸リチウムやホウフッ化リチウムの如きリチウム塩などのアルカリ金属塩を溶解したものが用いられている。

#### 発明が解決しようとする課題

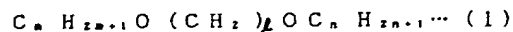
しかしながら、これら導電性ポリマーを電極に使用した二次電池は一般に既存の非水電池などに較べてその電極電位がかなり高い。したがって、上記従来の電解液を用いて電池を構成し、これを充放電した場合には、充電進行と共に電池電圧が

高くなりすぎてしまう結果、電解液やドーバント、更には導電性ポリマーが分解する等の副反応が起こり、充放電効率の低下や保存特性の劣化を招くという課題がある。この傾向は特に充放電容量が大きい場合には顕著となり、サイクル経過に伴う放電効率の低下の度合いが大きく、それ故サイクル寿命が短くなるという課題もある。

本発明は従来のこのような課題を解決して、充放電効率が低下したり、保存特性が劣化することを防止して、二次電池のサイクル特性を飛躍的に向上させ、これによって、高信頼性且つ高性能の二次電池の提供を目的とするものである。

#### 課題を解決するための手段

本発明は上記目的を達成するために、正極と、負極と、電解液とを備え、導電性ポリマーを上記正極のみ、或いは正、負両極に用いた二次電池において、前記電解液の溶媒が、下記の一般式で表される直鎖ジエーテル系化合物と $\gamma$ -ブチロラクトンとの混合溶媒から成ることを特徴とする。



(但し、 $n, m$  は1以上の整数)

#### 作用

一般に、導電性ポリマーを電極に用いた二次電池では、ドーバントとして用いられるアニオンはアンドーピング状態ではこれらが溶解している溶媒と溶媒和して存在する一方、ドーピング反応が生じるときにはこの溶媒和が外れてアニオン自体が導電性ポリマー中にドーピングされる。この際、溶媒和の外れ易さ及びドーピングのし易さはアニオンが溶媒和している溶媒とドーピングされる導電性ポリマーとの相互作用により大きく影響される。

しかるに、上記構成の如く電解液の溶媒が上記一般式で示す直鎖ジエーテル系化合物と $\gamma$ -ブチロラクトンとの混合溶媒から構成されていれば、アニオンと直鎖ジエーテル系化合物との溶媒和が、直鎖ジエーテル系化合物と導電性ポリマーとの相互作用により外れ易くなって、導電性ポリマー中へアニオンがドーピングし易くなる。これにより、充電時における電圧の上昇を低く押さえることが

できるので、電池缶や集電体の腐食を防止することができると共に、電解液やドーバント或いは導電性ポリマーの分解等が抑制される。加えて、上記混合溶媒を電解液の溶媒として用いれば、従来のプロピレンカーボネートのみを溶媒とする電解液と比べて、電導度が高くなると共に粘度が低くなって、電解液中でアニオンが移動し易くなる。これらのことから、電池の充放電特性やサイクル特性を向上させることができる。

#### 第1実施例

##### (実施例1)

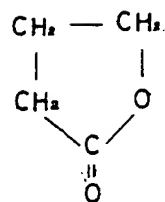
本発明の第1実施例を、第1図に示す偏平型非水系二次電池に基づいて、以下に説明する。

リチウム金属から成る負極2は負極集電体7の内面に圧着されており、この負極集電体7はステンレスから成る断面略コ字状の負極缶5の内底面に固着されている。上記負極缶5の周端はポリプロピレン製の絶縁パッキング8の内部に固定されており、絶縁パッキング8の外周にはステンレスから成り上記負極缶5とは反対方向に断面略コ字

状を成す正極缶4が固定されている。この正極缶4の内底面には正極集電体6が固定されており、この正極集電体6の内面には正極1が固定されている。この正極1と前記負極2との間にはセパレータ3が介装されている。

ところで、前記正極1は電解重合によって合成したポリアニリン粉末を円板状に加圧成形することにより作成し、前記負極2はリチウム圧延板を所定寸法に打抜くことにより作成した。また、電解液としては、有機溶媒にホウフ化リチウム ( $\text{LiBF}_4$ ) を1M溶解させた溶液を用い、上記有機溶媒としてはジメトキシエタン ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ ) と下記式に示すγ-ブチロラクトンとを50:50の体積比率で混合したものを用いた。

(以下余白)



γ-ブチロラクトン

このようにして作製した電池を、以下 (A<sub>1</sub>) 電池と称する。

(実施例Ⅱ～実施例Ⅶ)

下記第1表に示すように、有機溶媒としてジメトキシエタンとγ-ブチロラクトンとをそれぞれ95:5、90:10、70:30、10:90、5:95の体積比率で混合する他は上記実施例1と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下順に (A<sub>2</sub>) 電池、(A<sub>3</sub>) 電池、(A<sub>4</sub>) 電池、(A<sub>5</sub>) 電池、(A<sub>6</sub>) 電池と称する。

(以下余白)

第1表

電池	有機溶媒の混合体積比 ジメトキシエタン: γ-ブチロラクトン	充電停止 電圧 (V) (100サイクル目)	充放電 効率 (%) (100サイクル目)
(A <sub>1</sub> ) 電池	50 : 50	3.46	100
(A <sub>2</sub> ) 電池	95 : 5	4.38	83
(A <sub>3</sub> ) 電池	90 : 10	3.46	100
(A <sub>4</sub> ) 電池	70 : 30	3.42	100
(A <sub>5</sub> ) 電池	10 : 90	3.48	100
(A <sub>6</sub> ) 電池	5 : 95	4.40	80
(Y) 電池	γ-ブチロラクトン: プロピレンカーボネート 50 : 50	4.55	75
(Z) 電池	γ-ブチロラクトン: カンナジレン 50 : 50	4.60	65

1073

(比較例Ⅰ)

有機溶媒としてγ-ブチロラクトンとプロピレンカーボネートとを50:50の割合で混合した混合溶媒を用いた他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下 (Y) 電池と称する。

(比較例Ⅱ)

有機溶媒としてプロピレンカーボネートを用いた他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下 (Z) 電池と称する。

(実験)

上記本発明の (A<sub>1</sub>) 電池～(A<sub>6</sub>) 電池及び比較例の (Y) 電池、(Z) 電池について、1mAの電流で10時間充電を行ない、また1mAの電流で電池電圧が2.5Vになるまで放電するという充放電サイクルを繰り返し行った。

そして、各電池の100サイクル目における充



電終止電圧と充放電効率とを調べたので、その結果を前記第1表に併せて示す。

第1表より明らかなように、比較例の(Y)電池、(Z)電池では充電終止電圧が各々4.55V、4.60Vであって非常に高い。これに対して、本発明の(A<sub>1</sub>)電池及び(A<sub>2</sub>)電池では充電終止電圧が各々4.38V、4.40Vであって低下していることが認められ、更に本発明の(A<sub>1</sub>)電池及び(A<sub>2</sub>)電池～(A<sub>5</sub>)電池では充電終止電圧が3.42～3.48Vであって更に低下していることが認められる。

また、比較例の(Y)電池、(Z)電池では充放電効率が各々75%、65%であり著しく低下している。これに対して、本発明(A<sub>2</sub>)電池及び(A<sub>1</sub>)電池では充放電効率が各々83%、80%であって向上していることが認められ、更に本発明の(A<sub>1</sub>)電池及び(A<sub>2</sub>)電池～(A<sub>5</sub>)電池では充放電効率が全て100%であって更に向上していることが認められる。

これらのことから、本発明の(A<sub>1</sub>)電池～

95:5、90:10、70:30、10:90、5:95の体積比率で混合した溶媒を用いる他は上記実施例Iと同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下順に(B<sub>2</sub>)電池、(B<sub>3</sub>)電池、(B<sub>4</sub>)電池、(B<sub>5</sub>)電池、(B<sub>6</sub>)電池と称する。

(以下余白)

(A<sub>6</sub>)電池は比較例の(Y)電池及び(Z)電池と比べて性能が向上したことが伺える。

特に、(A<sub>1</sub>)電池及び(A<sub>2</sub>)電池～(A<sub>5</sub>)電池は飛躍的に性能が向上していることが伺える。したがって、有機溶媒であるジメトキシエタンとγ-ブチロラクトンとの混合体積比率は90:10～10:90の範囲であることが望ましい。

## 第2実施例

### (実施例I)

有機溶媒としてジメトキシメタン(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)とγ-ブチロラクトンとを50:50の体積比率で混合した溶媒を用いる他は前記第1実施例の実施例Iと同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下(B<sub>1</sub>)電池と称する。

### (実施例II～実施例VI)

下記第2表に示すように、有機溶媒としてジメトキシメタンとγ-ブチロラクトンとをそれぞれ

第2表

電池	有機溶媒の混合体積比 ジメトキシメタン:γ-ブチロラクトン	充電終止電圧(V) (100mA/15分)	充放電効率(%) (100mA/15分)
(B <sub>1</sub> )電池	50:50	3.47	100
(B <sub>2</sub> )電池	95:5	4.36	82
(B <sub>3</sub> )電池	90:10	3.46	100
(B <sub>4</sub> )電池	70:30	3.43	100
(B <sub>5</sub> )電池	10:90	3.47	100
(B <sub>6</sub> )電池	5:95	4.39	80
(Y)電池	γ-ブチロラクトン:プロピレンカーボネート 50:50	4.55	75
(Z)電池	プロピレンカーボネート	4.60	65

(比較例Ⅰ、Ⅱ)

比較例としては前記第1実施例の比較例Ⅰ、Ⅱに示す(Y)電池及び(Z)電池を用いた。

(実験)

上記本発明の(B<sub>1</sub>)電池～(B<sub>5</sub>)電池及び比較例の(Y)電池、(Z)電池について、前記第1実施例の実験と同様の条件で充放電サイクルを繰り返して行った。

そして、各電池の100サイクル目における充電終止電圧と充放電効率とを調べたので、その結果を前記第2表に併せて示す。

第2表より明らかなように、比較例の(Y)電池、(Z)電池では、前記のように充電終止電圧が非常に高い。これに対して、本発明の(B<sub>2</sub>)電池及び(B<sub>3</sub>)電池では充電終止電圧が各々4.36V、4.39Vであって低下していることが認められ、更に本発明の(B<sub>1</sub>)電池及び(B<sub>4</sub>)電池～(B<sub>5</sub>)電池では充電終止電圧が3.43～3.47Vであって更に低下していることが認められる。

ンとを50:50の体積比率で混合した溶媒を用いる他は前記第1実施例の実施例Ⅰと同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下(C<sub>1</sub>)電池と称する。

(実施例Ⅱ～実施例Ⅵ)

下記第3表に示すように、有機溶媒としてブトキシプロポキシメタンとγ-ブチロラクトンとをそれぞれ95:5、90:10、70:30、10:90、5:95の体積比率で混合した溶媒を用いる他は上記実施例Ⅰと同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下順に(C<sub>2</sub>)電池、(C<sub>3</sub>)電池、(C<sub>4</sub>)電池、(C<sub>5</sub>)電池、(C<sub>6</sub>)電池と称する。

(以下余白)

また、比較例の(Y)電池、(Z)電池では、充放電効率が前記のように著しく低下している。これに対して、本発明(B<sub>2</sub>)電池及び(B<sub>3</sub>)電池では充放電効率が各々82%、80%であって向上していることが認められ、更に本発明の(B<sub>1</sub>)電池及び(B<sub>4</sub>)電池～(B<sub>5</sub>)電池では充放電効率が全て100%であって更に向上していることが認められる。

これらのことから、本発明の(B<sub>1</sub>)電池～(B<sub>5</sub>)電池は比較例の(Y)電池及び(Z)電池と比べて性能が向上したことが伺える。

特に(B<sub>1</sub>)電池及び(B<sub>3</sub>)電池～(B<sub>5</sub>)電池は飛躍的に性能が向上していることが伺える。したがって、有機溶媒であるジメトキシメタンとγ-ブチロラクトンとの混合体積比率は90:10～10:90の範囲であることが望ましい。

### 第3実施例

(実施例Ⅰ)

有機溶媒としてブトキシプロポキシメタン(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)とγ-ブチロラクト

第3表

電池	有機溶媒の混合体積比 ブトキシプロポキシメタン:γ-ブチロラクトン	充電終止電圧(V) (100サイクル目)	充放電 効率(%) (100サイクル目)
(C <sub>1</sub> )電池	50 : 50	3.48	100
(C <sub>2</sub> )電池	95 : 5	4.40	80
(C <sub>3</sub> )電池	90 : 10	3.49	100
(C <sub>4</sub> )電池	70 : 30	3.47	100
(C <sub>5</sub> )電池	10 : 90	3.49	100
(C <sub>6</sub> )電池	5 : 95	4.42	79
(Y)電池	γ-ブチロラクトン:ジメトキシメタン 50 : 50	4.55	75
(Z)電池	プロピレノール:ブトキシメタン	4.60	65

1082

(比較例Ⅰ、Ⅱ)

比較例としては前記第1実施例の比較例Ⅰ、Ⅱに示す(Y)電池及び(Z)電池を用いた。

(実験)

上記本発明の(C<sub>1</sub>)電池～(C<sub>6</sub>)電池及び比較例の(Y)電池、(Z)電池について、前記第1実施例の実験と同様の条件で充放電サイクルを繰返し行った。

そして、各電池の100サイクル目における充電終止電圧と充放電効率とを調べたので、その結果を前記第3表に併せて示す。

第3表より明らかなように、比較例の(Y)電池、(Z)電池では、前記のように充電終止電圧が非常に高い。これに対して、本発明の(C<sub>1</sub>)電池及び(C<sub>6</sub>)電池では充電終止電圧が各々4.40V、4.42Vであって低下していることが認められ、更に本発明の(C<sub>1</sub>)電池及び(C<sub>3</sub>)電池～(C<sub>6</sub>)電池では充電終止電圧が3.47～3.49Vであって更に低下していることが認められる。

H<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>)とγ-ブチロラクトンとを50:50の体積比率で混合した溶媒を用いる他は前記第1実施例の実施例Ⅰと同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下(D<sub>1</sub>)電池と称する。

(実施例Ⅱ～実施例Ⅶ)

下記第4表に示すように、有機溶媒としてエトキシメトキシエタンとγ-ブチロラクトンとをそれぞれ95:5、90:10、70:30、10:90、5:95の体積比率で混合した溶媒を用いる他は上記実施例Ⅰと同様にして電池を作製した。

このようにして作製した電池を、以下順に(D<sub>2</sub>)電池、(D<sub>3</sub>)電池、(D<sub>4</sub>)電池、(D<sub>5</sub>)電池、(D<sub>6</sub>)電池と称する。

(以下余白)

また、比較例の(Y)電池、(Z)電池では、充放電効率が前記のように著しく低下している。これに対して、本発明(C<sub>1</sub>)電池及び(C<sub>6</sub>)電池では充放電効率が各々80%、79%であって向上していることが認められ、更に本発明の(C<sub>1</sub>)電池及び(C<sub>3</sub>)電池～(C<sub>6</sub>)電池では充放電効率が全て100%であって更に向上していることが認められる。

これらのことから、本発明の(C<sub>1</sub>)電池～(C<sub>6</sub>)電池は比較例の(Y)電池及び(Z)電池と比べて性能が向上したことが伺える。

特に(C<sub>1</sub>)電池及び(C<sub>3</sub>)電池～(C<sub>6</sub>)電池は飛躍的に性能が向上していることが伺える。したがって、有機溶媒であるブトキシプロポキシメタンとγ-ブチロラクトンとの混合体積比率は90:10～10:90の範囲であることが望ましい。

#### 第4実施例

(実施例Ⅰ)

有機溶媒としてエトキシメトキシエタン(C<sub>2</sub>

第4表

電池	有機溶媒の混合体積比 エトキシメトキシエタン:γ-ブチロラクトン	充電終止電圧(V) (100サイクル目)	充放電 効率(%) (100サイクル目)
(D <sub>1</sub> )電池	50:50	3.46	100
(D <sub>2</sub> )電池	95:5	4.36	84
(D <sub>3</sub> )電池	90:10	3.47	100
(D <sub>4</sub> )電池	70:30	3.46	100
(D <sub>5</sub> )電池	10:90	3.48	100
(D <sub>6</sub> )電池	5:95	4.38	82
(Y)電池	γ-ブチロラクトン:プロピレンカーボネート 50:50	4.55	75
(Z)電池	プロピレンカーボネート	4.60	65

〔比較例Ⅰ、Ⅱ〕

比較例としては前記第1実施例の比較例Ⅰ、Ⅱに示す(Y)電池及び(Z)電池を用いた。

(実験)

上記本発明の(D<sub>1</sub>)電池～(D<sub>4</sub>)電池及び比較例の(Y)電池、(Z)電池について、前記第1実施例の実験と同様の条件で充放電サイクルを繰り返し行った。

そして、各電池の100サイクル目における充電終止電圧と充放電効率とを調べたので、その結果を前記第4表に併せて示す。

第4表より明らかなように、比較例の(Y)電池、(Z)電池では、前記のように充電終止電圧が非常に高い。これに対して、本発明の(D<sub>2</sub>)電池及び(D<sub>3</sub>)電池では充電終止電圧が各々4.36V、4.38Vであって低下していることが認められ、更に本発明の(D<sub>1</sub>)電池及び(D<sub>4</sub>)電池～(D<sub>5</sub>)電池では充電終止電圧が3.46～3.48Vであって更に低下していることが認められる。

が比較例の(Y)電池及び(Z)電池と比べて充電時の電圧が低下して、性能が向上したのは以下に示す2つの理由によるものと考えられる。

①直鎖ジエーテル系化合物と $\gamma$ -ブチロラクトンとの混合溶媒を使用した場合には、アニオンと直鎖ジエーテル系化合物との溶媒和が、直鎖ジエーテル系化合物と導電性ポリマーとの相互作用により外れ易くなって、導電性ポリマー中へアニオンがドーピングし易くなること。

②本発明の混合溶媒を用いた電解液は、従来のプロピレンカーボネートのみを溶媒とする電解液と比べて電導度が高くなると共に粘度が低くなるということ。

これらのことから、電池の充放電特性やサイクル特性を向上させることができる。

尚、上記第1実施例～第4実施例においては導電性ポリマーから成る電極を正極のみに用いているが、正極・負極の両極に用いた場合であっても、上記と同様の効果が得られる。

また、上記第1～第4実施例においては負極に

また、比較例の(Y)電池、(Z)電池では、充放電効率が前記のように著しく低下している。これに対して、本発明(D<sub>2</sub>)電池及び(D<sub>3</sub>)電池では充放電効率が各々84%、82%であって向上していることが認められ、更に本発明の(D<sub>1</sub>)電池及び(D<sub>4</sub>)電池～(D<sub>5</sub>)電池では充放電効率が全て100%であって更に向上していることが認められる。

これらのことから、本発明の(D<sub>1</sub>)電池～(D<sub>5</sub>)電池は比較例の(Y)電池及び(Z)電池と比べて性能が向上したことが伺える。

特に(D<sub>1</sub>)電池及び(D<sub>2</sub>)電池～(D<sub>5</sub>)電池は飛躍的に性能が向上していることが伺える。したがって、有機溶媒であるエトキシメトキシエタンと $\gamma$ -ブチロラクトンとの混合体積比率は90:10～10:90の範囲であることが望ましい。

このように、本発明の(A<sub>1</sub>)電池～(A<sub>4</sub>)電池、(B<sub>1</sub>)電池～(B<sub>4</sub>)電池、(C<sub>1</sub>)電池～(C<sub>4</sub>)電池、(D<sub>1</sub>)電池～(D<sub>5</sub>)電池

リチウム金属を用いたが、アルミニウム、ビスマス、鉛、錫、カドミウム、インジウム、亜鉛より成る群から選ばれる少なくとも1つとリチウムとの合金、マンガン、クロム、鉄、珪素、銅、ジルコニウム、タングステン、モリブデンより成る群より選ばれる少なくとも1種の金属を含むリチウム-アルミニウム合金或いは導電性ポリマーを用いた場合も同様の効果を奏することは勿論である。

更に、電解液の電解質としてはホウフッ化リチウムに限定するものではなく、過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)、6フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)、6フッ化ヒ酸リチウム(LiAsF<sub>6</sub>)、4塩化アルミニウムリチウム(LiAlCl<sub>4</sub>)、等であっても良い。

#### 発明の効果

以上説明したように本発明によれば、充電時における電圧の上昇を低く押さえることができるので、電池缶や集電体の腐食を防止することができると共に、電解液やドーパント或いは導電性ポリマーの分解等が抑制される。加えて、上記の混合

溶媒を電解液の溶媒として用いれば、従来のプロピレンカーボネートのみを溶媒とする電解液と比べて、電導度が高くなると共に粘度が低くなる。これらのことから、電池の充放電特性やサイクル特性を向上させることができ、高信頼性且つ高性能の二次電池を作製しうるという効果を奏する。

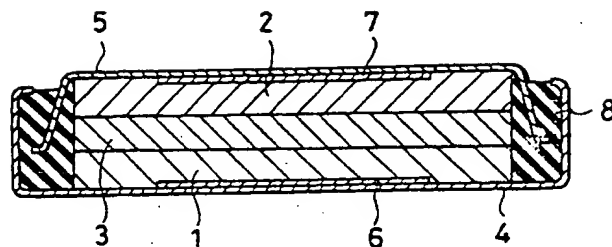
4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例の電池の構造を示す断面図である。

1…正極、2…負極、3…セパレータ。

特許出願人：三洋電機株式会社  
代理人：弁理士 中島 司朗

第1図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**